

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 2/24, C09D 157/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/24619 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. August 1996 (15.08.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/00067 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Januar 1996 (19.01.96) (30) Prioritätsdaten: 195 04 015.5 7. Februar 1995 (07.02.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BOLLIG & KEMPER KG [DE/DE]; Vitalisstrasse 114, D-50827 Köln (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HILLE, Hans-Dieter [DE/DE]; In der Schlade 24, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). NEIS, Stephan [DE/DE]; August-Imhoffstrasse 34, D-50259 Pulheim (DE). MÜLLER, Horst [DE/DE]; Anemonenweg 20, D-51069 Köln (DE). (74) Anwalt: EGGERT, Hans-Gunther, Raderscheidtstrasse 1, D-50935 Köln (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MG, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: MICROGEL (54) Bezeichnung: MIKROGEL (57) Abstract <p>The invention concerns microgel obtainable by polymerisation in the aqueous phase of a monomer mixture of at least one ethylenically monofunctional compound selected from the group of vinyl compounds, alkyl esters of acrylic or methacrylic acid, hydroxyalkyl (meth)acrylates and vinyl acetate, and at least one ethylenically di- or multifunctional compound selected from the group of diacrylates, triacrylates and/or (meth)acrylic acid esters of polyfunctional alcohols. Polymerisation takes place in the presence of a polycondensation product of a polycarboxylic acid, polyhydroxycarboxylic acid, hydroxypolycarboxylic acid and/or polyhydroxypolycarboxylic acid with polyol. The invention also discloses the use of the microgel for aqueous or solvent-containing coating compounds, in particular for aqueous or solvent containing base coatings, (metal)-effect base coatings or varnishes in the motor industry.</p> (57) Zusammenfassung <p>Mikrogel, erhältlich durch Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der vinylischen Verbindungen, Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und Vinylacetat, und mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureestern von polyfunktionellen Alkoholen, in Gegenwart eines Polykondensationsproduktes einer Polycarbonsäure, Polyhydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure und/oder Polyhydroxypolycarbonsäure mit einem Polyol und dessen Verwendung für wässrige oder lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen, insbesondere für wässrige oder lösemittelhaltige Basislacke, Effektbasislacke oder Klarlacke in der Automobilindustrie.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Mikrogel

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft neuartige Mikrogele, ein Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung.

5

Mikrogele sind vernetzte Polymermikroteilchen in einem flüssigen Medium mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,01 und 10 µm, die durch Emulsionspolymerisation von Vinylmonomeren mit Divinylmonomeren in Gegenwart von Emulgatoren erhalten werden.

10 Solche Mikrogele auf Wasserbasis werden als Rheologiehilfsmittel oder als Hilfsmittel zur Ausbildung eines guten Metalleffekts in der Automobilindustrie verwendet.

Ein wesentlicher Nachteil dieser so erhaltenen Mikrogele besteht in dem Verbleib des Emulgators im fertigen Mikrogel, da letzteres, beispielsweise aufgrund der im Emulgator vorhandenen schwefelhaltigen Gruppierungen (Sulfonsäuregruppen), so für eine Vielzahl von Anwendungen nur mit erheblichen Nachteilen eingesetzt werden kann. So haben solche Mikrogele aufgrund des in ihnen enthaltenen Emulgators nachteilige Eigenschaften, beispielsweise im Hinblick auf deren
15 Verwendung in Wasserbasislacken in der Automobilindustrie, insbesondere hinsichtlich der Wasserlagerung und Schweißwasserbeständigkeit.

Durch Emulsionspolymerisation erhältliche Mikrogele können aber auch durch Umarbeitung in konventionellen Lacken, d.h. auf Lösemittelbasis, Verwendung finden. Hierzu ist es notwendig, daß wäßrige
20 Mikrogel in eine lösemittelhaltige Form zu überführen.

Dies geschieht mittels des industriell häufig eingesetzten Koagulationsverfahrens, wie es beispielsweise in der WO-91/00895 und der EP-A-029 637 beschrieben ist. Hierzu wird der wäßrigen Mikrogeldispersion n-Butanol zugesetzt, wodurch eine Koagulation des Mikrogels hervorgerufen wird. Danach wird die untere, n-Butanol, Wasser und Teile des Emulgators enthaltende Phase abgetrennt und die obere, das
25 Mikrogel, n-Butanol und Restwasser enthaltende Phase durch Zugabe eines Lösemittels und/oder einer Trägerharzlösung unter Vakuum

- 2 -

azeotrop vom Restwasser befreit. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Koagulation, und damit die Abtrennung des Wassers, nicht oder nur schlecht stattfindet, wenn der Festkörpergehalt der wäßrigen Mikrogeldispersion oberhalb 20 Gew.-% liegt. Dadurch fallen größere
5 Mengen n-Butanol gesättigten Wassers an, die mit erheblichem Aufwand fachgerecht entsorgt werden müssen.

Daneben verbleiben nicht unerhebliche Mengen an Emulgator in dem in lösemittelhaltiger Phase vorliegendem Mikrogel, was wiederum die oben genannten Nachteile mit sich bringt.

10 Aufgabe der Erfindung ist es, einerseits ein Mikrogel und andererseits ein Verfahren bereitzustellen, das die oben angegebenen Nachteile nicht aufweist.

15 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein emulgatorfreies Mikrogel hergestellt wird, in dem man in wäßriger Phase eine Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung und mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters polymerisiert.

20 Der Polyester fungiert hierbei als Trägerharz und, beispielsweise hinsichtlich der Verwendung des fertigen Mikrogels in einem Basislack für die Automobilindustrie, als Bindemittel. Folglich enthält das erfindungsgemäße Mikrogel keine die spätere Verwendung nachteilig beeinflussenden Komponenten (Emulgatoren).

25 Unter einer ethylenisch mono-, di- oder multifunktionellen Verbindung versteht man hier alle Verbindungen, die eine, zwei bzw. mehrere vinylische und/oder allylische Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung(en) aufweisen.

30 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als ethylenisch monofunktionelle Verbindung Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxy-

- 3 -

butyl(meth)acrylat, Hydroxyhexyl(meth)acrylat sowie deren Isomere; vinylische Aromaten, wie z.B. Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin; Vinylester wie z.B. Vinylacetat, Vinylester von synthetischen Fettsäuren, wie z.B. VeoVa[®] 9, VeoVa[®] 10 der Fa. Shell-Chemie; und/oder Glycidylverbindungen, wie z.B. Allylglycidylether, Glycidyl(meth)acrylat verstanden.

Unter dem Begriff „(Meth)acryl“ werden hier und im folgenden sowohl Derivate der Acryl- als auch der Methacrylsäure verstanden.

10 In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform werden als ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung Di- oder Tri(meth)-acrylate von polyfunktionellen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykol(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat; und/oder Allyl(meth)acrylat verstanden.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Polyester ist ein Polykondensationsprodukt aus mindestens einem Polyol und einer Polycarbonsäure, Hydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure und/oder Polyhydroxypolycarbonsäure.

20 Gemäß einer besonderen Form der Erfindung wird das Polyol aus der Gruppe von 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester (HPN), perhydrierem Bisphenol-A, Trimethylolpropan, Trimethylolpropan und/oder Trimethylolpropanmonoallylether ausgewählt.

25 In einer bevorzugten Erfindungsform wird die Polycarbonsäure, Hydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure oder Polyhydroxypolycarbonsäure aus der Gruppe von Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Trimellithsäure, Dimethylolpropionsäure und deren möglichen Anhydride; und/oder dimeren Fettsäuren wie z.B. Pripol[®] 1009 der Firma UNICHEMA ausgewählt.

30 Dieser Polyester kann ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 10.000, vorzugsweise 700 bis 5.000, insbesondere von 750 bis 2.000

(g/mol); eine Säurezahl zwischen 10 und 250, vorzugsweise zwischen 25 und 200, insbesondere zwischen 15 und 180 (mg KOH/g Harz); und eine OH-Zahl von 20 bis 250, vorzugsweise von 30 bis 200 (mg KOH/g Harz), aufweisen.

5 Der Polyester enthält insbesondere keine schwefelhaltigen Gruppierungen und ist nach den bekannten Methoden in eine wasserverdünnbare Form zu überführen.

In einer bevorzugten Ausführungsform trägt der Polyesters mindestens zwei Carboxylgruppen pro Molekül.

10

Das auf diese Weise erhältliche erfindungsgemäße Mikrogel kann insbesondere für wäßrige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

15 Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in wäßrigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken und Klarlacken, für die Decklackierung bzw. Lackierung von Automobilen.

Die erfindungsgemäßen Mikrogele verleihen diesen wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalleffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen (SCA - Sagging Control Agent), Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch Klarlack, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben, wie z.B. gemäß FORD-Spezifikation Haftungsprüfung nach Bl 106-02 und Steinschlagprüfung nach Bl 157-04, zeigen.

20

25

30

So können die erfindungsgemäßen Mikrogele ebenso gut für die Herstellung von wäßrigen Klarlacken, Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

Um zu Mikrogelen in nicht-wäßriger Phase zu gelangen, muß den erfindungsgemäßen, in wäßriger Phase vorliegenden Mikrogelen, ent-

- 5 -

sprechend einer besonderen Ausführungsform der Erfindung, das Wasser entzogen werden.

Dies kann durch jedes bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Eindampfen, gegebenenfalls
5 unter vermindertem Druck, geschehen.

Nach dem Wasserentzug kann das erfindungsgemäße Mikrogel in Pulverform oder als harzartige Masse vorliegen.

10 Gemäß einer besonders bevorzugten Variante der Erfindung wird das in wäßriger Phase vorliegende Mikrogel in eine flüssige organische Phase überführt. Dies kann durch eine azeotrope Destillation geschehen. Hierbei kann man so verfahren, daß die wäßrige Mikrogeldispersion bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich in einen Reaktor gegeben
15 wird, der ein Schleppmittel, d.h. ein Lösemittel oder ein Gemisch mehrerer Lösemittel, von denen mindestens eines ein Azeotrop mit Wasser bildet, enthält.

Der Reaktor ist mit einer geeigneten Kondensierungsvorrichtung und einem Wasserabscheider mit Rücklauf zum Reaktor ausgestattet. Nach
20 Erreichen der Siedetemperatur des Azeotropes steigt die gasförmige azeotrope Phase (d.h. Schleppmittel und Wasser) in die Kondensierungsvorrichtung auf. Dort kondensiert das Azeotrop und läuft von dort in den Wasserabscheider. Im Wasserabscheider erfolgt eine Phasentrennung zwischen dem Schleppmittel und dem Wasser. Bei einer
25 kontinuierlich durchgeführten azeotropen Destillation fließt das Schleppmittel wieder zurück in den Reaktor, so daß nur geringe Mengen an Schleppmittel eingesetzt werden müssen. Das aus dem Wasserabscheider erhaltene Wasser ist frei von organischen Bestandteilen und kann erneut zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen
30 Mikrogeldispersion eingesetzt werden.

Das Schleppmittel kann aus der Gruppe von Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Pentanol, Hexanol oder Ethylhexanol ausgewählt sein.

Ein wesentlicher Vorteil hierbei ist, daß das Schleppmittel nach erfolgter Überführung in die organische Phase dort verbleibt und für die Verwendung lösemittelhaltiger Beschichtungszusammensetzungen von Vorteil ist. Hinsichtlich der weiteren Verwendung dieser in organischen Phase vorliegenden Mikrogele zur Herstellung von lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich bei den genannten Schleppmitteln um geeignete Lösemittel.

Dieses Verfahren zeichnet sich aufgrund der gleichzeitigen Wiederverwendung des Schleppmittels und des anfallenden Wassers ohne zusätzliche Verfahrensschritte durch ein außerordentliches Maß an Umweltverträglichkeit aus, da keine zu entsorgende Nebenprodukte entstehen, die im Vergleich mit bekannten Herstellungsverfahren in großen Mengen anfallen.

In einer besonderen Form der azeotropen Destillation wird diese dargestellt durchgeführt, daß die wäßrige Mikrogeldispersion in ein Gemisch eines Schleppmittels und einem hochsiedenden, organischen Lösemittel gegeben wird. Dieses hochsiedende, organische Lösemittel verhindert während der Überführung in die organische Phase ein Anbacken des Mikrogels an der Wand des Reaktors.

Das hochsiedende Lösemittel kann aus der Gruppe der Glykolester, wie z.B. Butylglykolacetat und/oder Butyldiglykolacetat ausgewählt sein.

Wie im Falle des Schleppmittels handelt es sich bei dem hochsiedenden Lösemittel ebenfalls um eine für eine lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzung übliche Komponente.

Das auf diese Weise erhältliche erfindungsgemäße Mikrogel kann insbesondere für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in lösemittelhaltigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken und Klarlacken, für die Decklackierung bzw. Lackierung von Automobilen.

- Dieses in organischer Phase vorliegende erfindungsgemäße Mikrogel verleiht diesen lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen ebenfalls ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalliceffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen (SCA - Sagging Control Agent), Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch Klarlack, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben zeigen.
- 5 Die erfindungsgemäßen Mikrogele können ebenso gut für die Herstellung von lösemittelhaltigen Klarlacken, Coil-Coatingzusammensetzungen und Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.
- 10 Desweiteren werden in der vorliegenden Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrogele beansprucht.
- Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines in wässriger Phase vorliegenden Mikrogels besteht darin, daß in wässriger Phase eine Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung und einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters polymerisiert wird.
- 20 Ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines in organischen Lösemitteln vorliegenden Mikrogels zeichnet sich dadurch aus, daß es folgende Verfahrensschritte enthält:
- 25
- Herstellung eines in wässriger Phase vorliegenden Mikrogels nach dem oben genannten Verfahren,
 - azeotrope Destillation mit einem Schleppmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer hochsiedenden Lösemittel und unter vermindertem Druck,
 - 30 • Wiederverwendung des abgetrennten Schleppmittels und des Wassers.
- Diese erfindungsgemäßen Verfahren zeichnen sich insbesondere durch hohe Wirtschaftlichkeit und hohe Umweltverträglichkeit aus.

BEISPIEL 1 (Vergleichsbeispiel)**Mikrogelherstellung mit Emulgator gemäß EP-A-029 637****a) Herstellung einer wäßrigen Mikrogeldispersion:**

5 In einem thermostatisierten Doppelwandgefäß werden 1935 g deionisiertes Wasser und als Emulgator 22,8 g Aerosol 501 (Cyanamid) bei 82 °C vorgelegt. Unter Rühren wird eine gerührte Präemulsion aus 674 g deionisiertem Wasser, 33,3 g Aerosol 501, 400 g Hexandioldiacrylat, 80 g Hydroxypropylmethacrylat und 319 g Methylmethacrylat innerhalb von 3 Stunden zugegeben.

10 Parallel läßt man innerhalb von 4 Stunden eine Initiatorlösung aus 9,5 g Ammoniumperoxodisulfat und 328 g deionisiertem Wasser zutropfen. Nach erfolgter Reaktion erhält man eine wäßrige Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 %.

15 **b) Herstellung einer nichtwäßrigen Mikrogeldispersion durch Koagulation:**

736 g der unter a) hergestellten Mikrogeldispersion werden unter Rühren mit 228 g n-Butanol versetzt. Nach 4 Stunden haben sich 2 Phasen gebildet, von denen die untere Phase, bestehend aus 640 g mit n-Butanol gesättigten Wassers, abgelassen wird. Der das Mikrogel enthaltende Überstand wird mit 82 g Trägerharz in Form eines verzweigten Polyester, hergestellt aus Neopentylglykol, Trimethylolpropan und Adipinsäure (Molverhältnis 7:2:8), mit einer Säurezahl von 18, 50 % in Butylacetat und 290 g Butylacetat versetzt. Unter Vakuum wird bei 25 70 °C das Restwasser, das restliche Butanol und Butylacetat azeotrop entfernt. Man erhält eine nicht-wäßrige Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 49 % und einem Wassergehalt nach Karl-Fischer-Titration von 0,08 %.

30 **c) Herstellung eines wäßrigen Metallic-Basislackes unter Verwendung des Mikrogels aus Beispiel 1a:**

600 g der unter 1a hergestellten wäßrigen Mikrogeldispersion werden mit DMEA auf einen pH-Wert von 8,00 eingestellt, anschließend mit einer Mischung aus 30 g des unter Beispiel 3a hergestellten Polyesters,

6 g DMEA und 114 g vollentsalztem Wasser, einer Mischung aus 35 g eines handelsüblichen Acrylatverdickers (Latekoll® D der Firma BASF) und 55 g vollentsalztem Wasser, 19 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec), 6 g Dimethylethanolamin, 5 48 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze, vorher angeteigt in 46 g Butylglykol und 21 g n-Butanol und 310 g deionisiertem Wasser, zu einem Lack verarbeitet.

Der so erhaltene Wasserbasislack besitzt eine Spritzviskosität von 45 s (DIN-Becher mit 4 mm-Düse nach DIN 53211, 23 °C), einen Festkörpergehalt von 16 % und einen pH-Wert von 8,00.

d) Herstellung eines lösemittelhaltigen Effekt-Basislackes unter Verwendung des Mikrogels aus Beispiel 1b)

97 Gew.-Teile eines verzweigten Polyesterharzes, hergestellt aus Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Adipinsäure (Molverhältnis 7:2:5:3) mit einer Säurezahl von 19, 50 % in Butylacetat, 15 51 Gew.-Teile einer 30 %-igen Lösung von Celluloseacetobutyrat (CAB 321-01) in Butylacetat und 33,3 Gew.-Teile einer 15 %-igen Lösung aus Celluloseacetobutyrat (CAB 381-2) in Butylacetat, 32,4 Gew.-Teile einer 60 %-Lösung eines n-butanolveretherten Melaminharzes in Butanol, 20 18,6 Gew.-Teile eines 97 %-igen Hexamethoxymethyl-Melaminharzes, einer Aluminiumanteigung, bestehend aus 24 Gew.-Teilen einer handelsüblichen Aluminiumbronze, 15 Gew.-Teilen Xylol und 15 Gew.-Teilen Butylacetat; 71 Gew.-Teilen einer handelsüblichen 25 8 %-igen Wachs-Dispersion sowie 7 Gew.-Teilen Xylol, 7 Gew.-Teilen Tetralin, 100 Gew.-Teilen Butylacetat, 32 Gew.-Teilen der nicht-wässrigen Mikrogeldispersion aus Beispiel 1b) und 29 Gew.-Teilen Butylglykolacetat werden zu einem Lack verarbeitet.

Der so erhaltene Basislack besitzt eine Spritzviskosität von 22 s (DIN-Becher mit 4 mm-Düse nach DIN 53211, 23 °C), einen Festkörper von 19 Gew.-% und wird durch Spritzapplikation auf handelsübliche Stahlbleche, die mit einem handelsüblichen Automobilserienfüller geprimert sind, mit einer Schichtdicke von 15 bis 18 µm aufgebracht

- 10 -

und nach 3 Minuten Abluftzeit anschließend mit einem handelsüblichen Automobilserienklarlack (aus DE-OS 39 19 028, Vergleichsbeispiel 1b) mit einer Trockenfilmdicke von 40 µm bis 45 µm versehen und 25 Minuten bei 140 °C eingebrannt.

5

BEISPIEL 2**a) Herstellung eines Polyesters:**

In einem 2 Liter-4-Halskolben mit Rührer, Füllkörperkolonne und Thermoelement werden 142 g 1,6-Hexandiol, 42 g Neopentylglykol, 322 g Dimethylolpropionsäure, 409 g Adipinsäure und 59 g Phthalsäureanhydrid bei 130 °C aufgeschmolzen und durch stufenweise Steigerung der Temperatur von 130 °C bis 200 °C innerhalb von 6 Stunden bis zum Erreichen einer Säurezahl von 156 polykondensiert. Der so erhaltene Polyester besitzt ein mittleres Molgewicht von 1081, eine Säurezahl von 156 und eine OH-Zahl (mg KOH/g Harz) von 104.

b) Herstellung einer erfindungsgemäßen wäßrigen Mikrogeldispersion:

605 g deionisiertes Wasser, 253 g des unter a) hergestellten Polyesters und 51 g Dimethylethanolamin werden mit einer Monomerenmischung bestehend aus 379 g Butylacrylat, 163 g Methylmethacrylat, 89 g Styrol, 38 g Hydroxypropylmethacrylat und 29 g Allylmethacrylat gemischt und in eine rührbare Dosierungsvorrichtung gegeben. Innerhalb von 3 Stunden tropft man diese Mischung unter Rühren in ein auf 82 thermostatisiertes Doppelwandgefäß, in dem 600 g deionisiertes Wasser vorgelegt wurden. Parallel tropft man aus einem Tropftrichter innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 2 g Ammoniumperoxodisulfat in 250 g deionisiertem Wasser als Initiator hinzu. Man erhält eine Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 %.

c) Herstellung einer erfindungsgemäßen nicht-wässrigen Mikrogeldispersion:

392 g Butylacetat und 240 g Butylglykolacetat werden in einem beheizbaren Doppelwandgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Wasserabscheider, Intensivkühler und Tropftrichter, vorgelegt und auf 80 °C aufgeheizt. Unter vermindertem Druck (500 mPa) werden innerhalb von 4 Stunden 368 g der unter b) hergestellten wässrigen Mikrogeldispersion zugetropft. Dabei destilliert kontinuierlich ein Azeotrop aus Butylacetat und Wasser über. Nach erfolgter Zudosierung erhält man eine nicht-wässrige Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 19 % sowie 221 g Wasser aus dem Wasserabscheider. Der Wassergehalt der Dispersion beträgt nach Bestimmung durch Karl-Fischer-Titration 0,06 %.

d) Herstellung eines lösemittelhaltigen Effekt-Basislackes unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mikrogels aus Beispiel 2c)

98 Gew.-Teile eines verzweigten Polyesterharzes, hergestellt aus Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Adipinsäure (Molverhältnis 7:2:5:3) mit einer Säurezahl von 19, 50 % in Butylacetat, 51 Gew.-Teile einer 30 %-igen Lösung von Celluloseacetobutyrat (CAB 321-0,1) in Butylacetat und 33,3 Gew.-Teile einer 15 %-igen Lösung aus Celluloseacetobutyrat (CAB 381-2) in Butylacetat, 32,4 Gew.-Teile einer 60 %-igen Lösung eines n-butanolveretherten Melaminharzes in Butanol, 18,6 Gew.-Teile eines 97 %-igen Hexamethoxymethyl-Melaminharzes, eine Aluminiumanteigung, bestehend aus 24 Gew.-Teilen einer handelsüblichen Aluminiumbronze, 15 Gew.-Teilen Xylol und 15 Gew.-Teilen Butylacetat; 71 Gew.-Teilen einer handelsüblichen 8 %-igen Wachs-Dispersion sowie 7 Gew.-Teilen Xylol, 7 Gew.-Teilen Tetralin, 100 Gew.-Teilen Butylacetat, 82 Gew.-Teilen der erfindungsgemäßen nicht-wässrigen Mikrogeldispersion aus Beispiel 2c) und 29 Gew.-Teilen Butylglykolacetat werden zu einem Lack verarbeitet. Der so erhaltene Basislack besitzt eine Spritzviskosität von 22 s (DIN-Becher mit 4 mm-Düse nach DIN 53211, 23 °C), einen Festkörper von 19 Gew.-% und wird durch Spritzapplikation auf handelsübliche Stahl-

bleche, die mit einem handelsüblichen Automobilserienfüller gepri-
mert sind, mit einer Schichtdicke von 15 bis 18 µm aufgebracht und
nach 3 Minuten Abluftzeit anschließend mit einem handelsüblichen
Automobilserienklarlack (aus DE-OS 39 19 028, Vergleichsbeispiel 1b)
5 mit einer Trockenfilmdicke von 40 µm bis 45 µm versehen und
25 Minuten bei 140 °C eingebrannt.

BEISPIEL 3:

10 a) Herstellung eines Polyesters:

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne wer-
den 104 g Trimethylolpropanmonoallylether, 448 g Pripol® 1009
(Handelsprodukt der Firma UNICHEMA), 322 g Dimethylolpropion-
säure und 308 g Hexahydrophthalsäureanhydrid eingewogen und so
15 aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht überschrei-
tet. Die maximale Veresterungstemperatur beträgt 200 °C. Bei einer
Säurezahl von 121 wird abgekühlt.

Man erhält einen Polyester mit einem berechneten mittleren Moleku-
largewicht von 5590 und einer Hydroxylzahl von 20.

20

b) Herstellung einer erfindungsgemäßen wäßrigen Mikrogeldisper-
sion:

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler und 2 Zulauf-
gefäßen werden 1050 g entionisiertes Wasser eingewogen. In dem
25 einen der beiden Zulaufgefäße wird eine Preemulsion, bestehend aus
750 g entionisiertem Wasser, 20 g Dimethylethanolamin, 103 g
erwärmtem Polyester aus Beispiel 3a, 183 g Butylacrylat, 91 g Methyl-
methacrylat, 36 g Styrol, 19 g Hydroxypropylmethacrylat und 83 g
Allylmethacrylat eingewogen und gemischt. In dem anderen Zulaufge-
30 fäß wird die Initiatorlösung bestehend aus 1,2 g Ammoniumperoxodi-
sulfat und 240 g entionisiertem Wasser eingewogen und gemischt.
Nachdem der Reaktionsgefäßinhalt auf 82 °C aufgeheizt wurde, wer-
den 10 % der Preemulsion und 10 % der Initiatorlösung nacheinander
zugegeben. Nach der exothermen Reaktion werden die restlichen 90 %

- 13 -

der Preemulsion innerhalb von 3 Stunden und die restlichen 90 % der Initiatorlösung gleichzeitig innerhalb von 3,5 Stunden zugegeben. Die Polymerisationstemperatur wird bei 83 °C gehalten. Nach Beendigung der Zuläufe wird noch 1,5 Stunden bei 85 °C gerührt.

- 5 Man erhält eine Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 21 % und einem pH-Wert von 7,40. Das Polymere hat eine Säurezahl von 24 und eine Hydroxylzahl von 18.

c) Herstellung eines wäßrigen Metallicbasislackes

- 10 775 g der wäßrigen Mikrogeldispersion aus Beispiel 3b, eine Mischung aus 38 g eines handelsüblichen Acrylatverdickers (Latekoll® D der Firma BASF) und 60 g vollentsalztem Wasser, 21 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec), 6 g Dimethylethanolamin, 52 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze
15 vorher angeteigt in 50 g Butylglykol und 23 g n-Butanol und 430 g entionisiertes Wasser werden zu einem Lack verarbeitet.

Der so erhaltene Wasserbasislack besitzt eine Spritzviskosität von 45 s (DIN-Becher mit 4 mm-Düse nach DIN 53211, 23 °C), einen Festkörperanteil von 16 % und einen pH-Wert von 8,00.

20

BEISPIEL 4:

a) Herstellung eines Polyesters:

- 25 In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 26 g Neopentylglykol, 560 g Pripol® 1009, 335 g Dimethylolpropionsäure und 154 g Hexahydrophthalsäureanhydrid eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht überschreitet. Die maximale Veresterungstemperatur beträgt 190 °C. Bei einer Säurezahl von 124 wird abgekühlt.

- 30 Man erhält einen Polyester mit einem berechneten mittleren Molekulargewicht von 2030 und einer Hydroxylzahl von 69.

b) Herstellung einer erfindungsgemäßen wäßrigen Mikrogeldispersion:

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler und 2 Zulaufgefäßen werden 1300 g entionisiertes Wasser eingewogen. In dem
5 einen der beiden Zulaufgefäße wird eine Preemulsion bestehend aus 875 g entionisiertem Wasser, 51 g Dimethylethanolamin, 258 g Polyester aus Beispiel 4a, 199 g Butylacrylat, 99 g Methylmethacrylat, 40 g Styrol, 358 g Hydroxypropylmethacrylat und 77 g Allylmethacrylat eingewogen und gemischt. In dem anderen Zulaufgefäß wird die Initia-
10 torlösung bestehend aus 2,4 g Ammoniumperoxodisulfat und 220 g entionisiertem Wasser eingewogen und gemischt.

Ansonsten wird so verfahren wie in der Herstellung der wäßrigen Mikrogeldispersion 3b.

Man erhält eine Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 %
15 und einem pH-Wert von 7,35. Das Polymere hat eine Säurezahl von 31 und eine Hydroxylzahl von 152.

c) Herstellung eines wäßrigen Metallicbasislackes:

383 g der wäßrigen Mikrogeldispersion aus Beispiel 4b, eine Mischung
20 aus 22 g eines handelsüblichen Acrylatverdickers (Latekoll® D der Firma BASF) und 80 g vollentsalztem Wasser, 14 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec), 5 g Dimethylethanolamin, 36 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze vorher angeteigt in 35 g Butylglykol und 16 g n-Butanol und 390 g entioni-
25 siertes Wasser werden zu einem Lack verarbeitet.

Der so erhaltene Wasserbasislack besitzt eine Spritzviskosität von 45 s (DIN-Becher mit 4 mm-Düse nach DIN 53211, 23 °C), einen Festkörperanteil von 16 % und einen pH-Wert von 8,20.

BEISPIEL 5:**a) Herstellung eines ungesättigten Polyesters:**

In einem 2 Liter-4-Halskolben mit Rührer, Füllkörperkolonne und Thermoelement werden 348 g Trimethylolpropanmonoallylether, 584 g Adipinsäure und 402 g Dimethylolpropionsäure bei 130 °C aufgeschmolzen und durch stufenweise Steigerung der Temperatur von 130 °C bis 200 °C innerhalb von 4 Stunden bis zum Erreichen einer Säurezahl von 141 polykondensiert. Der so erhaltene Polyester besitzt ein mittleres Molgewicht von 1190, eine Säurezahl von 141 und eine OH-Zahl von 94.

b) Herstellung einer wäßrigen Mikrogeldispersion

624 g entionisiertes Wasser, 228 g des unter 5a hergestellten Polyesters und 55,7 g Dimethylethanolamin werden mit einer Monomerenmischung bestehend aus 307 g Butylmethacrylat, 235 g Styrol, 66 g Butylacrylat, 54 g Hydroxypropylmethacrylat und 38 g Allylmethacrylat gemischt und in eine rührbare Dosierungsvorrichtung gegeben. Innerhalb von 3 Stunden tropft man diese Mischung unter Rühren in ein auf 82 thermostatisiertes Doppelwandgefäß, in dem 650 g entionisiertes Wasser vorgelegt wurden. Parallel tropft man aus einem Tropftrichter innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 2 g Ammoniumperoxodisulfat in 360 g entionisiertem Wasser als Initiator hinzu. Man erhält eine Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 36 %. Die Säurezahl beträgt 35.

c) Herstellung einer nichtwäßrigen Mikrogeldispersion

1100 g Butylacetat und 400 g Butylglykolacetat werden in einem beheizbaren Doppelwandgefäß ausgerüstet mit Rührer, Wasserabscheider, Intensivkühler und Tropftrichter vorgelegt und auf 80 °C aufgeheizt. Unter vermindertem Druck (500 mPa) wird innerhalb von 4 Stunden 1000 g der unter (b) hergestellten wäßrigen Mikrogeldispersion zugetropft. Dabei destilliert kontinuierlich ein Azeotrop aus Butylacetat und Wasser über. Nach beendeter Zudosierung erhält man eine nichtwäßrige Mikrogeldispersion mit einem Feststoffgehalt von

23 % sowie 740 g Wasser und 300 g Butylacetat aus dem Wasserabscheider. Der Wassergehalt der Dispersion beträgt nach Bestimmung durch Karl-Fischer-Titration 0,09 %.

- 5 d) Herstellung eines lösemittelhaltigen Metallicbasislackes:
98 Gew.-Teile eines verzweigten Polyesterharzes, hergestellt aus Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Adipinsäure (Molverhältnis 7 : 2 : 5 : 3) mit einer Säurezahl von 19, 50%ig in Butylacetat, 51 Gew.-Teile einer 30%igen Lösung von Celluloseacetobutyrat
10 (CAB 321-0,1) in Butylacetat, 32,4 Gew.-Teile einer 60%igen Lösung eines n-butanolveretherten Melaminharzes in Butanol, 18,6 Gew.-Teile eines 97%igen Hexamethoxymethyl-Melaminharzes, eine Aluminiumanteigung, bestehend aus 24 Gew.-Teilen einer handelsüblichen Aluminiumbronze, 15 Gew.-Teilen Xylol, 7 Gew.-Teilen Tetralin,
15 86 Gew.-Teilen Butylacetat, 68 Gew.-Teilen der erfindungsgemäßen nicht-wässrigen Mikrogeldispersion aus Beispiel 5c und 29 Gew.-Teilen Butylglykolacetat werden zu einem Lack verarbeitet.
Der so erhaltene Basislack besitzt eine Spritzviskosität von 22 s (DIN-Becher mit 4 mm Düse nach DIN 53211, 23 °C) und einen Festkörpergehalt von 19 Gew.-%.
- 20

Anwendung; Prüfung der Wasserlagerung und des Steinschlags gemäß Prüfnormen der Automobilindustrie

- 25 Die Basislacke aus den Beispielen 1 bis 5 werden durch Spritzapplikation auf handelsübliche Stahlbleche, die mit einem handelsüblichen Automobilserienfüller geprimert sind, mit einer Schichtdicke von 15 bis 18 µm in einer klimatisierten Spritzkabine aufgebracht und nach 5 Minuten Abluftzeit abschließend mit einem handelsüblichen Automobilserienklarlack mit einer Trockenfilmdicke von 40 bis 45 µm versehen und 25 Minuten bei 140 °C eingebrannt.
- 30

Das Vergleichsbeispiel 1.c zeigt keinen Metalliceffekt. Bei allen anderen Beispielen erhält man eine gleichmäßige wolkenfreie und hochglänzende Lackschicht mit einem brillianten Metalliceffekt.

- 17 -

Die Wasserlagerung wurde gemäß der FORD-Spezifikation Bl 104-1; 240 Stunden bei 32 °C; Benotung m 0 bis m 5 für die Blasenhäufigkeit; g 0 bis g 5 für die Größe der Blasen bestimmt.

5 Die Beurteilung des Verhaltens gegenüber Steinschlag erfolgte nach der FORD-Spezifikation Bl 157-4; Vergleich nach Schadensbildern; Rating 0 bis 7).

Die Ergebnisse der Tests sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

10

Tabelle

Beispiel	Wasserlagerung					Steinschlagverhalten	
	m	g	Befund	Bewertung	Rating	Bewertung	
1c (Vergleich, wässrig)	2-3	2	Strukturbildung	n.i.O.	R2	i.O.	
1d (Vergleich, konventionell)	2-3	2	Strukturbildung	n.i.O.	R2	i.O.	
2d	0	0	keiner	i.O.	R2	i.O.	
3c	0	0	keiner	i.O.	R2	i.O.	
4c	0	0	keiner	i.O.	R2	i.O.	
5d	0	0	keiner	i.O.	R2	i.O.	

Patentansprüche

1. Mikrogel, erhältlich durch Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der vinylischen Verbindungen, Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und Vinylacetat, und mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureestern von polyfunktionellen Alkoholen, in Gegenwart eines Polykondensationsproduktes einer Polycarbonsäure, Polyhydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure und/oder Polyhydroxypolycarbonsäure mit einem Polyol.
2. Mikrogel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vinylische Verbindung Styrol, Butylacrylat, Methylmethacrylat und/oder Hydroxypropylmethacrylat ist.
3. Mikrogel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung Allyl(meth)acrylat, Hexandioldiacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat und/oder Trimethylolpropantriacrylat ist.
4. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure, Polyhydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure und Polyhydroxypolycarbonsäure aus der Gruppe von Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Trimellithsäure, Dimethylolpropionsäure oder deren möglichen Anhydriden, und dimeren Fettsäuren ausgewählt ist.
5. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol aus der Gruppe von Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykol-

ester (HPN), perhydriertem Bisphenol-A, Trimethylolpropan und Trimethylolpropanmonoallylether ausgewählt ist.

6. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester ein mittleres Molgewicht von 500 bis 10.000, vorzugsweise von 700 bis 5.000, insbesondere von 750 bis 2.000; eine Säurezahl zwischen 10 und 250, vorzugsweise zwischen 25 und 200, insbesondere zwischen 50 und 180; und eine OH-Zahl von 20 bis 250, vorzugsweise von 30 bis 200, hat.
7. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß jedes Polyestermolekül mindestens 2 Carboxylgruppen trägt.
8. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich in eine wasserfreie Form überführt wird.
9. Mikrogel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Wasserentzug, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Eindampfen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, in eine wasserfreie Form überführt wird.
10. Mikrogel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in eine flüssige organische Phase überführt wird.
11. Mikrogel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es durch azeotrope Destillation, insbesondere durch kontinuierliche azeotrope Destillation, in eine organische Phase überführt wird.
12. Mikrogel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die azeotrope Destillation mit einem Schleppmittel in Gegenwart eines oder mehrerer hochsiedender Lösemittel, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, durchgeführt wird.

13. Mikrogel nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Schleppmittel Butylacetat, Xylol, Pentanol, Hexanol, Ethylhexanol, Butylacetat, Methylisobutylketon oder Methylamylketon ist.
14. Mikrogel nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das hochsiedende Lösemittel Butylglykolacetat oder Butyldiglykolacetat ist.
15. Verfahren zur Herstellung eines in wässriger Phase vorliegenden Mikrogels nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in wässriger Phase eine Monomerenmischung aus mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der vinylischen Verbindungen, Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und Vinylacetat, und mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureestern von polyfunktionellen Alkoholen, in Gegenwart eines Polykondensationsproduktes einer Polycarbonsäure, Polyhydroxycarbonsäure, Hydroxypolycarbonsäure und/oder Polyhydroxypolycarbonsäure mit einem Polyol polymerisiert wird.
16. Verfahren zur Herstellung eines in organischen Lösemitteln vorliegenden Mikrogels nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Verfahrensschritte enthält:
 - Herstellung eines in wässriger Phase vorliegenden Mikrogels nach Anspruch 15,
 - azeotrope Destillation mit einem Schleppmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer hochsiedender Lösemittel und unter vermindertem Druck,
 - Wiederverwendung des abgetrennten Schleppmittels und des Wassers
17. Verwendung eines Mikrogels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 für wässrige oder lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen.

- 22 -

18. Verwendung eines Mikrogels nach Anspruch 17 für wässrige oder lösemittelhaltige Basislacke, Effektbasislacke oder Klarlacke in der Automobilindustrie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/DE 96/00067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F2/24 C09D157/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 00376 (PPG IND.) 7 January 1993	
A	GB,A,2 159 161 (NIPPON PAINT CO. LTD.) 27 November 1985	
A	US,A,4 090 991 (H. FUKUSAKI) 23 May 1978	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 1996

Date of mailing of the international search report

25.04.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 96/00067

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9300376	07-01-93	US-A- 5212273 AU-B- 2161692	18-05-93 25-01-93
GB-A-2159161	27-11-85	JP-A- 60250068 JP-B- 2004629 JP-A- 61042579 AU-B- 565506 AU-B- 3278384 DE-A- 3432149 FR-A- 2564848 US-A- 4563372	10-12-85 29-01-90 01-03-86 17-09-87 28-11-85 28-11-85 29-11-85 07-01-86
US-A-4090991	23-05-78	JP-C- 925083 JP-A- 52107083 JP-B- 53002907 DE-A- 2706308 FR-A,B 2343001 GB-A- 1533503	22-09-78 08-09-77 01-02-78 15-09-77 30-09-77 29-11-78

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. des Aktenzeichens
PCT, UE 96/00067

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F2/24 C09D157/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations Symbole)

IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,93 00376 (PPG IND.) 7.Januar 1993	
A	GB,A,2 159 161 (NIPPON PAINT CO. LTD.) 27.November 1985	
A	US,A,4 090 991 (H. FUKUSAKI) 23.Mai 1978	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Field C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3.April 1996

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

25.04.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: des Aktenzeichens

PCT/DE 96/00067

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9300376	07-01-93	US-A- 5212273	18-05-93
		AU-B- 2161692	25-01-93

GB-A-2159161	27-11-85	JP-A- 60250068	10-12-85
		JP-B- 2004629	29-01-90
		JP-A- 61042579	01-03-86
		AU-B- 565506	17-09-87
		AU-B- 3278384	28-11-85
		DE-A- 3432149	28-11-85
		FR-A- 2564848	29-11-85
		US-A- 4563372	07-01-86

US-A-4090991	23-05-78	JP-C- 925083	22-09-78
		JP-A- 52107083	08-09-77
		JP-B- 53002907	01-02-78
		DE-A- 2706308	15-09-77
		FR-A,B 2343001	30-09-77
		GB-A- 1533503	29-11-78
